

ROOM TEMPERATURE CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP11124509

Publication date: 1999-05-11

Inventor: DOI TAKAO; TSURUOKA KAORU; WATABE TAKASHI

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- **International:** C08L71/00; C08L101/10; C08L71/00; C08L101/00;
(IPC1-7): C08L101/10; C08L71/00

- **European:**

Application number: JP19970291293 19971023

Priority number(s): JP19970291293 19971023

[Report a data error here](#)

Abstract of JP11124509

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition excellent in rapid curability and long-term storage stability by employing a polymer having a certain hydrolyzable silicon-containing group, a curing agent and a storage stabilizer as active ingredients. **SOLUTION:** A polymer having a hydrolyzable silicon-containing group represented by the formula; -SiX_aR<1>3-a or -SiX₃, a curing agent (for example, dibutyltin dilaurate) and a storage stabilizer (for example, methanol) are employed as active ingredients. In the formula, R<1> is a 1-20C monovalent (substituted) organic group; X is a hydroxyl or a hydrolyzable group; and (a) is 1-3. The polymer is preferably one containing both of the hydrolyzable silicon-containing groups of the formula wherein (a) is 1 or 2 and (a) is 3, or a mixture of a polymer containing a hydrolyzable silicon-containing group of the formula wherein (a) is 1 or 2 and a polymer containing a hydrolyzable silicon-containing group of the formula wherein (a) is 3.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-124509

(43)公開日 平成11年(1999)5月11日

(51)Int.Cl.
C 0 8 L 101/10
71/00

識別記号

F I
C 0 8 L 101/10
71/00

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全10頁)

(21)出願番号

特願平9-291293

(22)出願日

平成9年(1997)10月23日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 土居 孝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(72)発明者 鶴岡 薫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(72)発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(74)代理人 弁理士 泉名 譲治 (外1名)

(54)【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】硬化性、貯蔵安定性に優れる室温硬化性組成物の提供。

【解決手段】3つの加水分解性基がケイ素に結合した加水分解性ケイ素基を必須成分として有する重合体

(A)、硬化触媒(B)、および貯蔵安定剤(C)からなる硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体(A)を含有する室温硬化性組成物であって、式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体、硬化触媒(B)および貯蔵安定剤(C)を有効成分として含有する室温硬化性組成物。

-S i X。R¹,.. . . . (1)

(式(1)中、R¹は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、R¹が複数個存在するときは同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは同じでも異なってもよい。)

【請求項2】重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を併有する重合体を含有する、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項3】重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体の両方を含有する、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項4】重合体(A)が、該加水分解性ケイ素基として式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基のみを有する重合体である、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項5】重合体(A)の主鎖が、複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られるポリオキシアルキレン鎖である、請求項1、2、3または4記載の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に加水分解性ケイ素基を有する各種の重合体を硬化させてシーラント、接着剤等に使用する方法はよく知られており、工業的に有用である。このような重合体のうち、特に主鎖がポリオキシアルキレンである重合体は、室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーラント、接着剤等に利用する場合好ましい特性を備えている。

【0003】そのような湿分硬化性の重合体としては、特開平3-72527および特開平3-47825等に記載されている末端に加水分解性ケイ素基を有する重合体が挙げられる。このような末端に加水分解性ケイ素基を有する重合体は、伸びや柔軟性を保持するためにケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を通常有する。

【0004】しかしこのようなケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を

有する重合体は硬化性に劣り、特に低温条件下では内部硬化性が悪いため短時間で充分な強度特性を発現する硬化体を得られない、という問題があった。この問題を解決するために重合体自体の活性を高める方法や触媒量を増やす方法が試みられたが、いずれもこれら重合体や組成物の貯蔵安定性を悪化させる新たな問題が生じた。

【0005】特に一液型の室温硬化性組成物として知られる硬化のための触媒を添加して貯蔵するタイプの組成物の場合、場合によっては貯蔵時に粘度の上昇がおこり、長期間保存した後の押出し性等が悪化することがあった。したがって、良好な硬化性を有し、しかも長期間の貯蔵安定性が良好である組成物が求められていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、加水分解性ケイ素基を有する重合体に対して、その柔軟性や作業性を大きく悪化させることなく良好な硬化特性と長期間の貯蔵安定性が両立できる組成について検討した結果、本発明に至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体(A)を含有する室温硬化性組成物であって、式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体、硬化触媒(B)および貯蔵安定剤(C)を有効成分として含有する室温硬化性組成物である。

【0008】-S i X。R¹,.. . . . (1)

(式(1)中、R¹は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、R¹が複数個存在するときは同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは同じでも異なってもよい。)

【0009】

【発明の実施の形態】

【重合体(A)]】本発明で使用する重合体(A)は上記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する。加水分解性ケイ素基の位置は分子鎖末端または側鎖末端が好ましい。重合体(A)の主鎖としては、ポリオキシアルキレン鎖、ポリエステル鎖、ポリカーボネート鎖、ポリオレフィン鎖などが挙げられる。主鎖は本質的にポリオキシアルキレン鎖であることが好ましい。

【0010】このような重合体(A)は、たとえば特開平3-47825、特開平3-72527、特開平3-79627、特公昭46-30711、特公昭45-36319、特公昭46-17553等に提案されている。

【0011】以下、主鎖がポリオキシアルキレン鎖である重合体について説明する。このような重合体は、下記に述べるように官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を原料とし、末端に適宜有機基を介して加水分解性ケイ素基を導入して製造されることが好ましい。

【0012】原料ポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にモノエポキシドなどを反応させて製造する水酸基末端のものが好ましい。

【0013】モノエポキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド等が挙げられる。テトラヒドロフラン等も使用できる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒などが挙げられる。

【0014】原料ポリオキシアルキレン重合体として高分子量のポリオキシアルキレン重合体を使用する場合には、アルカリ触媒等にて製造した比較的低分子量のポリオキシアルキレン重合体に塩化メチレン等の多ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して得られるポリオキシアルキレン重合体を使用できる。

【0015】複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン重合体は、アルカリ触媒を用いた場合に比べ分子量分布が狭く、良好な硬化性が得られるため、このポリオキシアルキレン重合体を用いることが好ましい。

【0016】複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび／またはアルコール錯体が特に好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル（グライム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）等が好ましく、錯体の製造時の取り扱い点からグライムが特に好ましい。アルコールとしては特開平4-145123に記載されているt-ブタノールが好ましい。

【0017】原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2以上が好ましく、硬化物特性として柔軟性を強調したい場合には2または3が特に好ましく、接着性や硬化性を強調したい場合には3～8が特に好ましい。

【0018】原料ポリオキシアルキレン重合体としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよびこれらの共重合物が挙げられる。特に好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体はポリオキシプロピレンジオールとポリオキシブロピレントリオールである。また、下記（イ）や（ニ）の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

【0019】式（1）で表される加水分解性ケイ素基について説明する。式（1）中R¹は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル

基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシリ基、フェニル基等である。R¹が複数個存在するときは同じでも異なってもよい。

【0020】Xにおける加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、ヒドリド基などがある。

【0021】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXは炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはプロペニルオキシ基が例示できる。またXが複数個存在するときは同じでも異なってもよい。

【0022】aは1、2または3である。重合体中の加水分解性ケイ素基の数は1～8が好ましく、2～6が特に好ましい。加水分解性ケイ素基の原料ポリオキシアルキレン重合体への導入の方法は特には限定されないが、たとえば以下の（イ）～（ニ）の方法で導入できる。

【0023】（イ）水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入したものと、式（2）で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。
HSiX_aR¹_{3-a} . . . (2)
(式(2)中、R¹、X、aは前記に同じ。)

【0024】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法、またはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン重合体の側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0025】（ロ）水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式（3）で表される化合物を反応させる方法。

R¹_{3-a}-SiX_a-R²NCO . . . (3)
(式(3)中、R¹、X、aは前記に同じ。R²は炭素数1～17の2価炭化水素基。)

【0026】（ハ）水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリエンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式（4）で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。

R¹_{3-a}-SiX_a-R²W . . . (4)
(式(4)中、R¹、R²、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基（1級または2級）から選ばれる活性水素含有基。)

【0027】（ニ）水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィ

ン基と、Wがメルカブト基である式(4)で表されるケイ素化合物のメルカブト基を反応させる方法。

【0028】本発明の組成物は、「式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基」(以下、「加水分解性ケイ素基(Z)」)と有する重合体を含有することを要する。重合体(A)中の、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中における加水分解性ケイ素基(Z)の数は、用途、必要とする特性などに応じて変えうる。

【0029】重合体(A)が、該加水分解性ケイ素基として加水分解性ケイ素基(Z)のみを有する重合体である場合、すなわち重合体(A)における式(1)で表される加水分解性ケイ素基のほぼ100%、すなわち80~100%が加水分解性ケイ素基(Z)である場合、硬化速度が大きいという効果があり、深部硬化性が特に優れた室温硬化性組成物が得られる。この場合、特に式(1)で表される加水分解性ケイ素基の90~100%、さらに好ましくは95~100%が、加水分解性ケイ素基(Z)であることが好ましい。

【0030】また、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(Z)が混在している場合には、良好な伸び特性と速硬化性を両立し得る室温硬化性組成物が得られる。

【0031】この場合、重合体(A)における式(1)で表される全加水分解性ケイ素基中の加水分解性ケイ素基(Z)の割合が5~80%であることが好ましい。この割合を任意に変えることにより要求に応じた特性を自由に制御できる。すなわち加水分解性ケイ素基(Z)の割合が5~50%のときは、硬化性を向上させると同時にシーラントなどで必要とされる良好な伸び特性や柔軟性を提供でき、また加水分解性ケイ素基(Z)の割合が50~80%のときは、弾性接着剤などに必要とされる伸び特性を充分に確保しながら飛躍的に硬化性を改善できる。

【0032】また、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中において加水分解性ケイ素基(Z)以外の加水分解性ケイ素基は式(1)中のaが2の加水分解性ケイ素基であることが特に好ましい。

【0033】式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(Z)が混在した組成物を得るために、たとえば、下記の方法(ホ)、(ヘ)がある。(ホ)、(ヘ)の方法を併用してもよい。

【0034】(ホ)式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および加水分解性ケイ素基(Z)を併有する重合体を使用する。

(ヘ)式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および加水分解性ケイ素基(Z)を有する重合体の両方を使用する。

【0035】本発明における重合体(A)の分子量は、その使用される用途に応じて適当な値を選択できる。す

なわち柔軟性が重視されるシーラントなどの用途には原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基価から換算した(以下、水酸基価換算分子量)分子量で4000~50000の重合体が適する。6000~50000であることがより好ましく、8000~25000であることが特に好ましい。

【0036】また、強度が要求される接着剤などの用途には水酸基価換算分子量1000~30000の重合体が適する。1000より低い場合は硬化物が脆いものとなり30000を超える場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。3000~20000であることがより好ましく、6000~20000であることが特に好ましい。

【0037】[硬化触媒(B)]本発明では重合体を硬化させるために硬化触媒(B)が必須である。硬化触媒(B)を使用しない場合、式(1)で表される加水分解性ケイ素基の架橋反応は有意な反応速度を得にくい。硬化触媒の使用量としては、重合体(A)100重量部に対し、0.001~10重量部の範囲が好ましく、0.01~5重量部の範囲が特に好ましい。

【0038】硬化触媒(B)としては、金属塩系硬化触媒や塩基系硬化触媒が挙げられる。金属塩系硬化触媒としては、スズビス(2-エチルヘキサノエート)、ジブチルスズジラウレート等のジアルキルスズジカルボン酸塩、ジブチルスズビスマセチルアセトナート、ジブチルスズビスマセト酢酸エステレート等錯体、等のスズ系硬化触媒、鉛ビス(2-エチルヘキサノエート)等の鉛系硬化触媒があり、スズ系硬化触媒が特に好ましい。

【0039】塩基系硬化触媒としては有機アミン、ジブチルアミン-2-エチルヘキサノエート等のようなアミン塩が挙げられる。スズ系硬化触媒、またはスズ系硬化触媒と有機アミンの組み合せが最も好ましい。

【0040】[貯蔵安定剤(C)]本発明においては貯蔵安定剤(C)が必須成分である。貯蔵安定剤(C)とは、少量の水の存在下で重合体(A)の加水分解を抑制しうる化合物をいう。このような化合物としては(1)低分子量アルコール、(2)ケト-エノール互変異性化合物、(3)カルボン酸、(4)鉱酸、(5)加水分解性アルキルエステル、(6)水との反応性が高いケイ素化合物、(7)加水分解性有機チタン化合物、(8)ケイ酸含有化合物、および(9)メルカブト基含有化合物から選ばれる化合物が好ましい。これらは単独で用いることも併用することもできる。

【0041】これらのうち、(1)低分子量アルコール、(2)ケト-エノール互変異性化合物、(3)カルボン酸、(4)鉱酸、(5)加水分解性アルキルエステル、(6)水との反応性が高いケイ素化合物、および(9)メルカブト基含有化合物から選ばれる化合物が特に好ましく、(6)水との反応性が高いケイ素化合物が最もに好ましい。

【0042】(1) 低分子量アルコールとしては、炭素数10以下のアルキルモノアルコール、炭素数10以下のアルキルポリアルコール、から選ばれる化合物が好ましい。

【0043】炭素数10以下のアルキルモノアルコール、炭素数10以下のアルキルポリアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-ブロバノール、2-ブロバノール、1-ブタノール、イソブチルアルコール、2-ブタノール、t-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、オクチルアルコール、2-エチルヘキサノール、セロソルブ、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。ジェチレングリコール、ジブロピレングリコールなども使用できる。

【0044】(2) ケトーエノール互変異性化合物としては、炭素数10以下の化合物が好ましい。ケトーエノール互変異性化合物としては、分子内にメチレン基およびメチレン基の両隣にカルボニル基を有する酸素原子含有炭化水素化合物であることが好ましく、炭素数10以下の1,3-ジケトン化合物または炭素数10以下のβ-ケトエステル化合物が好ましい。

【0045】具体的には、アセチルアセトン；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチルなどのアセト酢酸エステル化合物；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルなどのマロン酸エステル化合物等が挙げられる。

【0046】(3) カルボン酸としては、酢酸、ブロビオン酸、2-エチルカプロン酸、酪酸、カプロン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸、マロン酸、セバシン酸、マレイイン酸、フタル酸、酒石酸等が挙げられる。

(4) 鉄酸としては塩酸、硫酸、硝酸等が挙げられる。

【0047】(5) 加水分解性アルキルエステルとしては、リン酸アルキルエステルまたはオルトキ酸アルキルエステルが好ましい。リン酸アルキルエステルとしては、 $[Me_2CHO]P(=O)(OH)_2$ 、 $(EtO)_2P(=O)(OH)_2$ 、 $(MeO)_2P(=O)(OH)_2$ 、 $(BuO)_2P(=O)(OH)_2$ 、 $(PrO)_2P(=O)(OH)_2$ 、 $(PrO)_2P(=O)(OH)_2$ 等が挙げられる。なお、Meはメチル基、Etはエチル基、Prはブロビル基、Buはブチル基を表し、以下においても同様である。

【0048】オルトキ酸アルキルエステルとしては、オルトキ酸トリメチル、オルトキ酸トリエチル、オルトキ酸トリブロビル、オルトキ酸トリブチル等が挙げられる。

【0049】(6) 水との反応性が高いケイ素化合物と

しては、重合体(A)末端の加水分解性ケイ素基の種類や官能基数にもよるが、重合体(A)における加水分解性ケイ素基の加水分解より速く加水分解するケイ素化合物が好ましい。水との反応性が高いケイ素化合物の具体例としては以下のものや化1のものが挙げられる。

【0050】テトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、テトラブロビルシリケート、テトラブチルシリケートなどのテトラアルキルシリケート。エチルシリケート40のような縮合物。メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシランなどのアルキルトリアルコキシシラン。ビニルトリメトキシシランなどのアルケニルトリアルコキシシラン。ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシランなどのジアルキルジアルコキシシラン。フェニルトリメトキシシランなどのアリルトリアルコキシシラン。メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシランなどのクロロシラン類。ヘキサメチルジシラザンなどのシラザン類。

20 【0051】

【化1】 $CH_2=Si(ON=CMe_2)_2$ 、
 $MeSi(NMe_2)_3$ 、
 $MeSi(ONMe_2)_3$ 、
 $MeSi(NMeC(=O)Me)_3$ 、
 $MeSi(OCMe=CH_2)_3$ 。

【0052】(7) 加水分解性有機チタン化合物としてはテトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラオクチルオキシチタン、およびそれらの縮合物、 $Ti(OCHMe_2)_4$ 、 $[OCMe=CHCOMe]_2$ 、 $Ti(OBu)_4$ 、 $[OC_2H_4N(C_2H_4O)_2]_2$ 、 $Ti(OH)_4$ 、 $[OCHMeCOOH]_2$ 、 $Ti(OCHMe_2)_3$ 、 $[OCOC_2H_5]_2$ 、 $Ti(OCHMe_2)_2[OCOC_2H_5]_2$ 、イソプロポキシチタンジメタクリレートモノイソステアレート、イソプロポキシチタントリス(4-アミノベンゾエート)、イソプロポキシチタントリス(ジオクチルホスフェート)等より選ばれる化合物が好ましい。

【0053】(8) ケイ酸含有化合物としてはカオリン、焼成クレー、バイロフィライト、ベントナイト、セリサイト、ゼオライト、ネフェリン、シナイト、タルク、アバタルジャイト、ワラストナイト、合成ケイ酸アルミニウム、合成ケイ酸カルシウム、ケイソウ土、ケイ石粉、含水微粉ケイ酸、無水微粉ケイ酸等より選ばれる化合物が好ましい。ゼオライトが特に好ましい。

【0054】(9) メルカブト基含有化合物としてはドデシルメルカブタン、t-ブチルメルカブタンなどのアルキルメルカブタン、γ-メルカブトブロビルトリメトキシシランなどのメルカブトシラン、2-メルカブトブロビオ酸、チオサリチル酸などのメルカブト基含有カルボン酸、チオグリコール酸2-エチルヘキシルなどの

メルカブト基含有エステル化合物、カブキュア3-800(ダイヤモンドシャムロックケミカルズ社製両末端メルカブト基含有ポリオキシアルキレン)のようなメルカブト基含有ポリマーやチオフェノール、チオ安息香酸などから選ばれる化合物が好ましい。

【0055】貯蔵安定剤(C)のうち液状の化合物の中には貯蔵安定性を改善するのみではなく、溶剤としても働き、組成物の粘度を低下させ作業性を向上させる働きをする化合物もある。貯蔵安定剤(C)の含有量は、重合体(A)100重量部に対し0.05~20重量部が好ましい。0.05重量部未満ではその効果が発揮されにくい。ただし、鉛酸またはクロロシランのように加水分解により強い酸を発生するような化合物は微量でその効果を発揮し2ppm~1重量部が好ましい。貯蔵安定剤(C)は、硬化触媒(B)が添加される以前か少なくとも同時に添加されることが好ましい。

【0056】貯蔵安定剤(C)は重合体(A)または重合体(A)を含有する組成物が少量の水を含んでいるときに、重合体(A)の加水分解を抑制する効果がある。この場合少量の水の実際量は組成物の内容にもよるが、通常5重量%以下の量である。本発明の組成物は空気中などの湿気で硬化するため、この組成物の周囲に充分な水分が存在するときには速やかに硬化する。

【0057】[添加剤] 本発明においては充填剤を使用してもよい。充填剤の含有量は重合体(A)100重量部に対して0~1000重量部、特に50~250重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0058】炭酸カルシウム、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、木粉、バルブ、木綿チップ、マイカ、くるみ穀粉、もみ穀粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤、石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤。

【0059】本発明においてはその他添加剤として任意に可塑剤が使用できる。可塑剤としては、公知の可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量は重合体(A)100重量部に対して0~100重量部が好ましい。可塑剤の具体例としては以下のものが挙げられる。

【0060】フタル酸ジオクチル(DOP)、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類。アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル。ベンタエリスリトルエステルなどのアルコールエステル類。リン酸トリオクチル、リン酸ト

リクレジル等のリン酸エステル類。エポキシ化大豆油、4、5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤。塩素化バラフィン。2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類などのポリエステル系可塑剤、ポリオキシプロピレングリコールやその誘導体等のポリオキシアルキレン類、ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレンのオリゴマー類、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエン等のオリゴマー類等の高分子可塑剤。

【0061】本発明の組成物は、さらに公知の種々の添加剤などを含有してもよい。添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの接着性付与剤、水添ひまし油などのチキソ性付与剤、顔料、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤などが使用できる。

【0062】顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料が、タレ止め剤として有機酸処理炭酸カルシウム、水添ひまし油、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカ等が、密着剤としてはアミノシラン、エポキシシラン等が挙げられる。

【0063】[用途] 本発明の室温硬化性組成物は、シーリング材、防水剤、接着剤、コーティング剤等に使用しうる。特に硬化体自体の充分な強度や高い接着性が要求される用途に好適である。

【0064】

【実施例】例1~6で製造した重合体(P1~P6)を用いて、硬化物を作製した実施例および比較例を以下に示す。なお、部は重量部を示し、分子量は水酸基価換算分子量を示す。

【0065】[例1] グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロピレントリオールを得た。これにイソシアネートプロビルトリメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い両末端をトリメトキシシリル基に変換して、分子量18000の重合体P1を得た。

【0066】[例2] 水酸化カリウム触媒を用いて得られた平均分子量3000のポリオキシプロピレンジオールを金属ナトリウムの存在下、クロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った。得られたポリオキシプロピレンジオールをナトリウムアルコキシドに変換した後、塩化アリルを反応させて末端にアリルオキシ基を有するポリオキシプロピレンを得た。これにトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にトリメトキシシリル基を有する分子量9000の重合体を得た。

【0067】水酸化カリウム触媒を用いて開始剤としてグリセリンにプロピレンオキシドを反応させて得られた

ポリオキシプロビレントリオールの末端水酸基を上記と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、メチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量6000の重合体を得た。この分子量9000の重合体と分子量6000の重合体を重量比にして60対40の割合で混合し、重合体組成物P2を得た。

【0068】[例3] プロピレングリコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロビレンジオールを得た。得られた高分子量ポリオキシプロビレンジオールの末端水酸基を例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、得られた末端アリル基含有ポリオキシプロビレンにトリメトキシシランとメチルジメトキシシランの70対30重量比の混合物を白金触媒の存在下に反応させて末端にトリメトキシシリル基とメチルジメトキシシリルプロビル基の両方を有する分子量12000の重合体P3を得た。

【0069】[例4] グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロビレントリオールを得た。これにイソシアネートプロビルメチルジメトキシランを加え、ウレタン化反応を行い両末端をメチルジメトキシシリルプロビル基に変換して、分子量18000の重合体P4を得た。

【0070】[例5] 水酸化カリウム触媒を用いて得られた平均分子量30000のポリオキシプロビレンジオールを金属ナトリウムの存在下、クロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った。得られた高分子量ポリオキシプロビレンジオールの末端水酸基を例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、メチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量9000の重合体を得た。

【0071】水酸化カリウム触媒を用いて開始剤としてグリセリンにプロピレンオキシドを反応させて得られたポリオキシプロビレントリオールの末端水酸基を例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、メチルジメトキシシリルプロビル基に変換して、分子量12000の重合体P5を得た。

【0072】[例6] プロピレングリコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロビレンジオールを得た。得られたポリオキシプロビレンジオールの末端水酸基を例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、メチルジメトキシシランのみを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量12000の重合体P6を得た。

* キシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量6000の重合体を得た。この分子量9000の重合体と分子量6000の重合体を重量比にして60対40の割合で混合し、重合体組成物P5を得た。

【0073】[実施例(例7～9)および比較例(例10～13)] 表1に示した重合体100部に対し、炭酸カルシウム150部、可塑剤としてDOPを50部、チキン性付与剤3部、アミノシラン2部、メタノール1部、硬化触媒としてジブチルスズジラウレート/ラウリルアミンの重量比3/1の混合物2部を添加して、均一に混合し組成物を得た。ただし例13は重合体P6を用いた上記組成からメタノールを除いた組成とした。

【0074】組成物製造直後の粘度(25°Cで測定。表中 α 、単位:cP)および50°Cで14日貯蔵した後の粘度(25°Cで測定。表中 β 、単位:cP)を測定した。

【0075】次に直径4cmの円筒形のカップ中に3cmの厚みになるように組成物を流し込み、20°Cで65%湿度の雰囲気下に6時間放置した。その後にJIS-K2530に準拠した針入度計を用い、表面から深さ方向への硬化の様子をみた。針入度(表中 γ 、単位:cmm)が大きい方が表面からの硬化が進んでいないことを表している。結果を表1に示す。なお、下記の例14～62においても、製造直後の粘度、加熱貯蔵後の粘度および針入度の測定を行い、結果を表に示した。

【0076】

[表1]

例	7	8	9	10	11	12	13
重合体	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P6
α	16.2万	15.5万	14.4万	16.1万	15.6万	14.2万	14.4万
β	16.4万	15.8万	14.4万	16.2万	15.7万	14.2万	25.1万
γ	0.7	1.0	0.8	2.4	3.1	2.8	3.1

【0077】[実施例(例14～16)および比較例(例17～20)] 表2に示した重合体100部に対し、炭酸カルシウム150部、可塑剤としてDOPを50部、チキン性付与剤3部、アミノシラン2部、アセチルアセトン2部、硬化触媒としてジブチルスズジラウレート/ラウリルアミンの重量比3/1の混合物2部を添加して、均一に混合し、組成物を得た。ただし例20は重合体P6を用いた上記組成からアセチルアセトンを除いた組成とした。

【0078】

【表2】

例	14	15	16	17	18	19	20
重合体	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 6
α	16.0万	15.7万	14.4万	16.0万	15.7万	13.9万	14.4万
β	16.1万	15.8万	14.5万	16.1万	15.9万	14.1万	28.6万
γ	0.7	0.9	0.7	2.5	3.4	3.0	3.3

【0079】 [実施例(例21～23)および比較例(例24～27)] 表3に示した重合体100部に対し、炭酸カルシウム150部、可塑剤としてDOPを50部、チキソ性付与剤3部、アミノシラン2部、酸成分として硫酸を重合体に対して10 ppm、硬化触媒としてジブチルスズジラウレート/ラウリルアミンの重量比*

10*3/1の混合物2部を添加して、均一に混合し組成物を得た。ただし例27は重合体P6を用いた上記組成から硫酸を除いた組成とした。

【0080】

【表3】

例	21	22	23	24	25	26	27
重合体	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 6
α	16.5万	15.8万	14.7万	16.6万	15.6万	14.5万	14.4万
β	16.5万	16.0万	14.8万	16.7万	15.7万	14.6万	27.3万
γ	0.6	0.8	0.7	2.9	3.3	2.6	3.8

【0081】 [実施例(例28～30)および比較例(例31～34)] 表4に示した重合体100部に対し、炭酸カルシウム150部、可塑剤としてDOPを50部、チキソ性付与剤3部、アミノシラン2部、オルトギ酸トリエチル1部、硬化触媒としてジブチルスズジラウレート/ラウリルアミンの重量比3/1の混合物2部※

※を添加して、均一に混合し組成物を得た。ただし例34は重合体P6を用いた上記組成からオルトギ酸トリエチルを除いた組成とした。

【0082】

【表4】

例	28	29	30	31	32	33	34
重合体	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 6
α	16.2万	15.4万	14.2万	16.3万	15.5万	14.1万	14.2万
β	16.3万	15.6万	14.4万	16.4万	15.7万	14.3万	26.7万
γ	0.7	1.1	0.9	2.5	3.5	2.6	3.5

【0083】 [実施例(例35～37)および比較例(例38～41)] 表5に示した重合体100部に対し、炭酸カルシウム150部、可塑剤としてDOPを50部、チキソ性付与剤3部、アミノシラン2部、水との反応性が高いケイ素化合物としてビニルトリメトキシラン3部、硬化触媒としてジブチルスズジラウレート/

ラウリルアミンの重量比3/1の混合物2部を添加して、均一に混合し組成物を得た。ただし例41は重合体40 P6を用いた上記組成からビニルトリメトキシランを除いた組成とした。

【0084】

【表5】

例	35	36	37	38	39	40	41
重合体	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P6
α	15.8万	15.2万	14.0万	15.9万	15.3万	14.1万	14.7万
β	15.8万	15.3万	14.1万	16.0万	15.3万	14.2万	24.3万

【0085】[実施例(例42～44)および比較例(例45～48)]表6に示した重合体100部に対し、炭酸カルシウム150部、可塑剤としてDOPを50部、チキソ性付与剤3部、アミノシラン2部、加水分解性有機チタン化合物としてテトライソプロボキシチタン2部、硬化触媒としてジブチルスズジラウレート／ラ*

*ウリルアミンの重量比3／1の混合物2部を添加して、均一に混合し組成物を得た。ただし例48は重合体P6を用いた上記組成からテトライソプロボキシチタンを除いた組成とした。

【0086】

【表6】

例	42	43	44	45	46	47	48
重合体	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P6
α	16.0万	15.5万	14.3万	16.2万	15.4万	14.1万	14.4万
β	16.2万	15.8万	14.4万	16.2万	15.6万	14.2万	26.2万

【0087】[実施例(例49～51)および比較例(例52～55)]表7に示した重合体100部に対し、炭酸カルシウム150部、可塑剤としてDOPを50部、チキソ性付与剤3部、アミノシラン2部、ケイ酸含有化合物としてゼオライト5部、硬化触媒としてジブチルスズジラウレート／ラウリルアミンの重量比3／1※

※の混合物2部を添加して、均一に混合し組成物を得た。ただし例55は重合体P6を用いた上記組成からゼオライトを除いた組成とした。

【0088】

【表7】

例	49	50	51	52	53	54	55
重合体	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P6
α	16.9万	16.2万	14.9万	16.8万	16.2万	14.7万	15.1万
β	17.0万	16.4万	15.0万	16.8万	16.4万	14.9万	30.1万

【0089】[実施例(例56～58)および比較例(例59～62)]表8に示した重合体100部に対し、炭酸カルシウム150部、可塑剤としてDOPを50部、チキソ性付与剤3部、アミノシラン2部、メルカブト化合物としてドデシルメルカブタン0.5部、硬化触媒としてジブチルスズジラウレート／ラウリルアミン

の重量比3／1の混合物2部を添加して、均一に混合し組成物を得た。ただし例62は重合体P6を用いた上記組成からドデシルメルカブタンを除いた組成とした。

【0090】

【表8】

例	5 6	5 7	5 8	5 9	6 0	6 1	6 2
重合体	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 6
α	16.0万	15.4万	14.2万	16.1万	15.4万	14.2万	14.6万
β	16.0万	15.5万	14.2万	16.2万	15.5万	14.2万	25.3万
γ	1.2	1.5	1.3	3.1	3.9	3.4	4.0

【0091】

安定性を両立させうる。

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は速硬化性と貯蔵 10

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成17年5月12日(2005.5.12)

【公開番号】特開平11-124509
 【公開日】平成11年5月11日(1999.5.11)

【出願番号】特願平9-291293

【国際特許分類第7版】

C 08 L 101/10

C 08 L 71/00

【F I】

C 08 L 101/10

C 08 L 71/00

【手続補正書】

【提出日】平成16年6月30日(2004.6.30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体(A)を含有する室温硬化性組成物であって、式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体、硬化触媒(B)および貯蔵安定剤(C)を含有する室温硬化性組成物。

-S_iX_aR¹_{3-a}- . . . (1)

(式(1)中、R¹は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、R¹が複数個存在するときは同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは同じでも異なってよい。)

【請求項2】

重合体(A)の主鎖が、複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られるポリオキシアルキレン鎖である、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項3】

複合金属シアン化物錯体が亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体である、請求項2記載の室温硬化性組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体(A)を含有する室温硬化性組成物であって、式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体、硬化触媒(B)および貯蔵安定剤(C)を含有する室温硬化性組成物である。